

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 1月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-023072
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2003-023072]

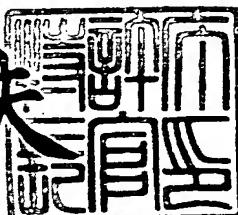
願人 昭和电工株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2004年 2月27日

今井康夫



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

【書類名】 特許願

【整理番号】 SDP4483

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官・太田・信一郎 殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 内藤 一美

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 河邊 功

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル
7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル
7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 篤史

【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化ニオブ、ニオブ及びニオブを主成分とする合金から選ばれる 1 種、または一酸化ニオブとニオブまたはニオブを主成分とする合金との混合物を陽極とし、前記陽極の電解酸化（化成）により形成されるニオブ酸化物を主成分とする層を誘電体層とし、前記誘電体層上に形成した有機半導体を陰極とする固体電解コンデンサの製造方法において、前記陰極の形成前に前記誘電体層を 200 ~ 1000°C の温度に曝す工程、及び誘電体層を再化成する工程を順に 2 回以上繰り返すことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 前記 200 ~ 1000°C の温度に曝す工程を水蒸気を供給しながら行う請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 前記 200 ~ 1000°C の温度に曝す工程を 5 % 以上の酸素ガスを供給しながら行う請求項 1 または 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 再化成後の誘電体層の漏れ電流値が、1 nA / CV 以下である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載された製造方法によって作製された固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 請求項 5 に記載された固体電解コンデンサを使用した電子回路。

【請求項 7】 請求項 5 に記載された固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低等価直列抵抗（ESR）で信頼性の高い固体電解コンデンサおよびそのコンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタル固体電解コンデンサは大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。通常タンタル固体電解コンデンサの誘電体として酸化タンタルが使用されているが、さらに容量を大きくするためには、より誘電率の高い酸化ニオブを主成分とする誘電体層を使用した固体電解コンデンサが考えられている。このニオブ系固体電解コンデンサは、一酸化ニオブ、ニオブまたはニオブを主成分とする合金、あるいは一酸化ニオブと、ニオブまたはニオブを主成分とする合金との混合物を陽極とし、前記陽極の電解酸化によって形成されるニオブ酸化物を主成分とする層を誘電体層とし、半導体を陰極として構成されている。コンデンサのE S R値を良好にするために半導体として高電導性の有機半導体の使用が検討されている。しかしながら、高電導性の有機半導体を固体電解コンデンサの陰極に使用した場合、作製したコンデンサを回路基板等に実装したとき、実装時の半田熱によってコンデンサの漏れ電流（以下、LCと略記することがある。）値が、大きく上昇するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高電導性の有機半導体をニオブ系固体電解コンデンサの陰極に使用した場合、作成したコンデンサを回路基板に実装した時、実装時の半田熱によってコンデンサの漏れ電流値が大きく上昇しないニオブ系固体電解コンデンサ、及びそれを用いた電子回路および電子機器を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意実験した結果、実装時のLCの上昇は誘電体層の熱的な不安定性にあることを突き止め、対策として誘電体層形成時に、熱的なLCの劣化を修復する操作を2回以上加えておくことにより、解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の固体電解コンデンサの製造方法、その方法により得られる固体電解コンデンサ、その固体電解コンデンサを使用した電子回路及び電

子機器に関する。

【0005】

[1] 一酸化ニオブ、ニオブ及びニオブを主成分とする合金から選ばれる1種、または一酸化ニオブとニオブまたはニオブを主成分とする合金との混合物を陽極とし、前記陽極の電解酸化（化成）により形成されるニオブ酸化物を主成分とする層を誘電体層とし、前記誘電体層上に形成した有機半導体を陰極とする固体電解コンデンサの製造方法において、前記陰極の形成前に前記誘電体層を200～1000℃の温度に曝す工程、及び誘電体層を再化成する工程を順に2回以上繰り返すことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

[2] 前記200～1000℃の温度に曝す工程を水蒸気を供給しながら行う[1]に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

[3] 前記200～1000℃の温度に曝す工程を5%以上の酸素ガスを供給しながら行う[1]または[2]に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

[4] 再化成後の誘電体層の漏れ電流値が、1nA/CV以下である[1]乃至[3]のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

[5] [1]乃至[4]のいずれかに記載された製造方法によって作製された固体電解コンデンサ。

[6] [5]に記載された固体電解コンデンサを使用した電子回路。

[7] [5]に記載された固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のコンデンサの製造方法の一形態を説明する。

本発明に使用される陽極は、一酸化ニオブ、ニオブまたはニオブを主成分とする合金、あるいは一酸化ニオブと、ニオブまたはニオブを主成分とする合金との混合物、の粉体または粉体を含んだスラリーを焼結した焼結体が主に使用される。このような粉体は、従来公知の方法で作製される（例えば、特公表2000-600284号公報、特願2001-375128号公報、特願2002-125083号公報参照）。

【0007】

本発明に使用される焼結体の製造方法は特に限定されないが、例えば、粉体を所定の形状に加圧成形した後、10-1～10-5 Paで、数分～数時間、500～2000°Cで加熱して得られる。本発明に一般に使用される焼結体は比表面積が、0.2m²/g～7m²/gのものである。

【0008】

前記焼結体には、焼結前の成形体の段階または焼結後にニオブ、一部窒化されたニオブ、一部酸化されたニオブ、タンタルのうちから選ばれた材質のリード線が電気的・機械的に接続されている。

前記焼結体（陽極）の表面に形成される誘電体層は、ニオブ酸化物を主成分とする層である。主にNb₂O₅からなり、一部NbO₂が存在する場合もある。該誘電体層は、前記焼結体（陽極）の電解酸化（「化成」ともいう。）によって形成される。化成手法の1例を挙げると、磷酸等の酸や塩を含んだ酸、などの溶液中に陽極を浸漬し、別途用意した陰極用のTaや白金等の金属板との間に電圧印加するという従来公知な方法で行われる。

【0009】

本発明では、誘電体を有する前記陽極を200～1000°Cの温度、好ましくは、陽極の過度の酸化を防ぐための環境対策が簡易な200～500°Cの温度、より好ましくは、比較的短時間に目的を達成可能な230～500°Cの温度に曝した後、誘電体層を再化成し、さらに該高温処理と再化成の工程を1回以上繰り返すことによって前記誘電体層の安定化を図る。

【0010】

この高温に曝す時間は、10秒から100時間である。高温に曝す雰囲気は、空気中でもよいし、Ar、N、He等のガス中でもよい。また、減圧、常圧、加圧下のいずれの条件で行っても良いが、0～100%の水蒸気を供給しながら、または5%以上の酸素ガスを供給しながら、あるいは水蒸気と5%以上の酸素ガスを同時またはこの順または逆順で供給しながら前記高温処理を行うと誘電体層の安定化がより進むためか、作製したコンデンサの実装後の漏れ電流（LC）値が一層良好となる。

【0011】

5%以上の酸素ガスの調製方法の1例として、酸素ガスをA r、N、H e等のガスで希釈する方法が挙げられる。水蒸気の供給方法の1例として、熱処理の炉中に置いた水溜めから熱により水蒸気を供給する方法が挙げられる。

上記では高温雰囲気に誘電体を有する前記陽極を曝す最高温度を記載したが、この温度に達する前に、誘電体を有する前記陽極を低温から徐々に昇温させて最高温度に到達させてもよい。昇温方法は任意に選択することができる。なお、前記最高温度は、装置の特性による変動、例えば、±50°C程度の変動をおこしても問題はない。また、最高温度で人為的な熱変動を与える温度設定を行っても、基本的には問題ない。

【0012】

再化成の方法は、前述した誘電体層の形成方法と同様にして行うことができる。再化成後のLC値（最終の再化成後のLC値）は、前記焼結体の種類によって異なるが、通常焼結体のCV値（化成電圧とその時の焼結体の容量の積）を基準にして、1nA/CV以下、好ましくは、0.5nA/CV以下、より好ましくは、0.3nA/CV以下にしておくと作製した固体電解コンデンサの初期LC性能が良好となるので望ましい。再化成時間は、前記LC値を達成できるように決定される。なお、ここで本発明での再化成後のLC値は、再化成電圧の0.7倍の電圧で測定したLC値である。

【0013】

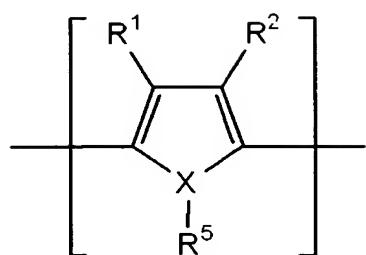
高温処理と再化成の工程を繰り返す回数は、使用する粉のCV値、陽極の大きさ、誘電体層の厚さなどによって異なり、予め行う予備実験で決定される。

【0014】

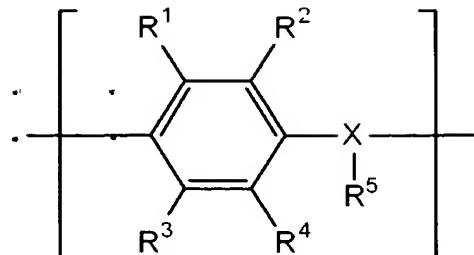
本発明の陰極として使用される有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式（1）または（2）で示させる繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドープした電導性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。

【0015】

【化1】



(1)



(2)

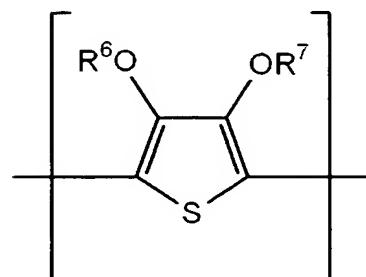
【0016】

式(1)および(2)において、R¹～R⁴は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹とR²およびR³とR⁴は、互いに結合して環状になっていてよい。

さらに、本発明においては、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む電導性高分子は、好ましくは下記一般式(3)で示される構造単位を繰り返し単位として含む電導性高分子が挙げられる。

【0017】

【化2】



(3)

【0018】

式中、R⁶及びR⁷は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の

飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

【0019】

このような化学構造を含む電導性高分子は荷電されており、ドーパントがドープされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

前記式（1）乃至（3）で示される繰り返し単位を含む高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、およびこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体（例えばポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）等）が好ましい。

【0020】

上記半導体として、電導度 $10^{-1} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのESR値が小さくなり好ましい。

本発明の固体電解コンデンサでは、前述した方法等で形成された半導体層の上に外部引き出しリード（例えば、リードフレーム）との電気的接触をよくするために、導電層を設けてもよい。

【0021】

導電層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムの形成等により形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空気中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキ等が挙げられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等が挙げられる。

具体的には、例えば他方の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層しエポキシ樹脂のような材料で封止して固体電解コンデンサが構成される。

【0022】

以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装などの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができます。

また、本発明で製造されたコンデンサは、例えば、電源回路等の高容量のコンデンサを用いる回路に好ましく用いることができ、これらの回路は、パソコン、サーバー、カメラ、ゲーム機、DVD、AV機器、携帯電話等のデジタル機器や各種電源等の電子機器に利用可能である。本発明で製造されたコンデンサは実装後の漏れ電流の上昇が少ないことから、これを用いることにより初期不良の少ない電子回路及び電子機器を得ることができる。

【0023】**【実施例】**

以下、本発明を具体例を挙げて説明するが、これらの例により本発明の範囲はなんら限定されるものでない。

【0024】**実施例1～8：**

ニオブインゴットの水素脆性を利用して粉碎したニオブ一次粉（平均粒径0.8 μm ）を造粒し平均粒径100 μm のニオブ粉（微粉であるために自然酸化されていて酸素35000 ppm存在する。）を得た。つぎに500℃の窒素雰囲気中に放置し、さらに700℃のAr中に放置することにより、窒化量10000 ppmの一部窒化したニオブ粉（CV82000/g）とした。このニオブ粉を0.29φのニオブ線と共に成形した後1320℃で焼結することにより、大きさ4.0×3.5×1.7mm（重量0.08g）の焼結体（陽極）を複数個作製した。続いて、0.1%磷酸水溶液中、80℃、18Vの条件で7時間化成することにより、陽極表面に酸化ニオブを主成分とする誘電体層を形成した。次に表1に記載した温度の大気下の炉に誘電体層が形成された陽極を放置する方法で熱処理を行った後、0.1%磷酸水溶液中、80℃、13Vの条件で再化成を行った。表1に再化成時間と熱処理—再化成の回数と最終再化成後のLC値を記載した。引き続き、ピロールモノマーとアンソラキノンスルホン酸が溶解した水溶液中で電解重合を行いポリピロールから

なる半導体（陰極）を形成した。さらに陰極側にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層した後、別途用意した外部電極であるリードフレームの両凸部に、陽極側のリード線と陰極側の銀ペースト側が載るように置き、前者はスポット溶接で、後者は銀ペーストで電気的・機械的に接続した。その後、リードフレームの一部を除いてエポキシ樹脂でトランスファー モールドし、モールド外のリードフレームを切断・加工して大きさ7.3×4.3×2.8mmのチップ型固体電解コンデンサを作製した。

【0025】

実施例9：

実施例1で、全ての熱処理を水蒸気中で行なった以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0026】

実施例10：

実施例1で、全ての熱処理をアルゴンガスで希釈された15%酸素ガスを充満した炉中で行った以外は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0027】

実施例11：

実施例1で、使用したニオブ粉のCV値を12万/gにし、全ての熱処理をアルゴンで希釈された45%酸素ガスを充満した炉中で行ったことと、ピロールモノマーの代わりに、エチレンジオキシチオフェンモノマーを用いて電解重合を行い、半導体をポリエチレンジオキシチオフェンとした以外は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0028】

比較例1～4：

実施例1で、熱処理も再化成も行わなかった（比較例1）、熱処理を行わずに、再化成を1回行った（比較例2）、熱処理を行って再化成を行わなかった（比較例3）、熱処理と再化成を各1回行った（比較例4）こと以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0029】

比較例5：

実施例1で、熱処理温度を180℃にしたこと以外は実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0030】

比較例6：

実施例1で、再化成時間を短くして最終再化成LC値を1.1nA/CVにしたこと以外は、実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0031】

実施例1～11及び比較例1～6で作製した固体電解コンデンサの初期性能と実装後のLC値(4V)を表2に示した。なお、実装条件は、回路基板に前記固体電解コンデンサをクリーム半田で付着させ、最高温度260℃(230℃, 30秒)の温度パターンを有するリフロー炉を3回通す方法で行った。実装後のLC値は、リフロー炉を通過後30分以内の値である。また、実装後の100kHzのESR値は、全て40mΩ以下であった。各例は、n=30点の平均である。

【0032】

【表1】

表 1

		熱処理 温度 °C	時間 分	再化成 時間 分	トータル 回数 (回)	最終再化成後 LC/CV nA/ μ FV
実 施 例	1	250	10	10	40	0.13
	2	250	100	10	40	0.18
	3	290	10	10	30	0.12
	4	290	100	10	30	0.17
	5	290	10	50	30	0.09
	6	380	10	10	15	0.20
	7	500	10	100	10	0.51
	8	210	10	10	55	0.23
	9	250	10	10	40	0.12
	10	250	10	10	40	0.10
	11	250	10	10	40	0.24
比 較 例	1	—	—	—	0	1.12
	2	—	—	10	0	0.14
	3	250	10	—	0	1.61
	4	250	10	10	1	0.40
	5	180	10	10	40	0.16
	6	250	10	10	40	1.10

【0033】

【表2】

表 2

		製品初期値		実装後 L C μ A
		容量 μ F	L C μ A	
実 施 例	1	328	17	43
	2	330	21	53
	3	325	15	41
	4	320	20	55
	5	326	13	40
	6	318	16	58
	7	307	15	71
	8	333	19	57
	9	320	17	34
	10	321	16	36
	11	466	26	66
比 較 例	1	323	128	1231
	2	330	19	287
	3	322	215	1634
	4	334	15	186
	5	328	28	179
	6	319	184	480

【0034】

実施例1～7と比較例1～4の結果を比べると、誘電体層を形成した陽極を熱処理した後再化成する工程を2回以上行うことにより、実装後のL C値が良好になることがわかる。また、実施例1～7と比較例5の結果を比べると、熱処理温度を200℃以上にすることにより、本願の目的である実装後のL C値が良好になる。さらに、実施例1～7と比較例6の結果を比べると、再化成後のL C/CVの値を1nA以下にしておくと作製した固体電解コンデンサの製品初期のL C値が良好であり、実装後のL C値も良好であることがわかる。

【0035】

【発明の効果】

有機半導体からなる陰極の形成前に誘電体層を200～1000℃の温度に曝した後、再化成する工程を2回以上繰り返す工程を含む本発明の製造方法によれば、実装後の漏れ電流（L C）値が良好な固体電解コンデンサを得ることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 実装後の漏れ電流 (L C) 値が良好で信頼性のあるニオブ固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 一酸化ニオブ、ニオブ及びニオブを主成分とする合金から選ばれる1種、または一酸化ニオブとニオブまたはニオブを主成分とする合金との混合物を陽極とし、前記陽極の電解酸化（化成）により形成されるニオブ酸化物固体電解コンデンサの製造方法において、前記陰極の形成前に前記誘電体層を200～1000℃の温度に曝す工程、及び誘電体層を再化成する工程を順に2回以上繰り返す固体電解コンデンサの製造方法。

【選択図】なし

認定付力口青幸良

特許出願の番号	特願2003-023072
受付番号	503-00153875
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年 2月 5日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口
第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口
第二ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口
第2ビル7階 大家特許事務所

【氏名又は名称】 林 篤史

次頁無

特願 2003-023072

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.